

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004831476

WPI Acc No: 1986-334817/*198651*

XRAM Acc No: C86-145026

XRPX Acc No: N86-249733

Magnetic developer with good fluidity - comprises hydrophobic silica as fluidising agent and hydrophobic silica treated with silicone oil on surface of magnetic powder

Patent Assignee: KYOCERA CORP (KYOC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 61249059	A	19861106	JP 8591859	A	19850427	198651 B
JP 95027275	B2	19950329	JP 8591859	A	19850427	199517

Priority Applications (No Type Date): JP 8591859 A 19850427

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 61249059	A		7		
-------------	---	--	---	--	--

JP 95027275	B2		6	G03G-009/083	Based on patent JP 61249059
-------------	----	--	---	--------------	-----------------------------

Abstract (Basic): JP 61249059 A

Developer has hydrophobic silica as fluidising agent, and hydrophilic silica treated with silicone oil, on surface of powder composite having magnetic powder and fixing medium as its main ingredients.

Weight ratio of hydrophobic silica and hydrophilic silica after treatment, is 1:3 to 10:1. Magnetic developer is applied to cylindrical non-magnetic sleeve surface having fixed magnet in which same magnetic polarities are arranged in parallel, and which is installed adjacent to photoreceptor having electrostatic latent image thereon, within 30-200 micron thickness at magnetic pole position. Developer is scattered by repulsive magnetic field to be selectively moved onto photoreceptor to develop electrostatic latent image.

USE/ADVANTAGE - By simultaneously using hydrophobic and hydrophilic silica, developer superior in fluidity and stability in charging, is obtd., and image of high quality is obtd. for long period. Further image of high density without fogging is obtd. (7pp Dwg.No.1,2/2)

Title Terms: MAGNETIC; DEVELOP; FLUID; COMPRISE; HYDROPHOBIC; SILICA; FLUIDISE; AGENT; HYDROPHOBIC; SILICA; TREAT; SILICONE; OIL; SURFACE; MAGNETIC; POWDER

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/083

International Patent Class (Additional): G03G-009/08; G03G-013/09; G03G-015/08; G03G-015/09

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00E4; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0231 1306 2511 2729 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 05- 229 38- 445 475 477 658 659 725

Derwent Registry Numbers: 1694-U

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-249059

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和61年(1986)11月6日
G 03 G 9/08 1 0 1 7381-2H
13/09 7015-2H
// G 03 G 15/09 1 0 1 7015-2H 審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 磁性現像剤およびそれを用いた現像方法

⑯ 特 願 昭60-91859

⑰ 出 願 昭60(1985)4月27日

⑱ 発 明 者 木 下 博 文 国分市城山町2-1
⑱ 発 明 者 中 林 義 光 国分市山下町4-2
⑱ 発 明 者 尾 池 均 鹿児島県始良郡隼人町住吉532-1
⑱ 発 明 者 西 浩 二 国分市山下町4-2
⑱ 発 明 者 小 沢 義 夫 国分市上小川593-1
⑲ 出 願 人 京セラ株式会社 京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

明 細 書

1. 発明の名称

磁性現像剤およびそれを用いた現像方法

2. 特許請求の範囲

(1) 磁性粉、定着用媒質を主成分とする粉体組成物の表面に、流動化剤として疎水性シリカと、シリコンオイル処理された疎水性シリカとを担持して成る磁性現像剤。

(2) 疎水性シリカと、処置後の疎水性シリカとが重量比で1:3乃至10:1の割合で担持される特許請求の範囲第1項記載の磁性現像剤。

(3) 流動化剤が粉体組成物100重量部に対し0.1乃至5重量部の割合で担持される特許請求の範囲第1項記載の磁性現像剤。

(4) 表面に凹凸を有する感光体との近接位置に、同磁極が並列して配置された固定磁石を内部に有する円筒状非磁性スリーブ表面に、疎水性シリカとシリコンオイル処理された疎水性シリカとを流動化剤として表面に担持した磁性現像剤を磁極位置で厚さ30乃至200μmの厚さに規制した後、

前記近接位置で反極磁界により該現像剤を飛翔させ、感光体に選択的に移行させ、露光部位の現像を行なう現像方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の分野)

本発明は、電子写真法に用いる磁性現像剤およびそれを用いた現像方法に関し、より詳細には、流動性に優れ、荷電安定性に優れた磁性現像剤および極めて薄い層厚を安定して形成させるとともに安定した図像を得ることのできる現像方法に関する。

(従来技術)

電子写真法に用いる現像剤としては従来から、樹脂とカーボンブラック等の原料とから成るトナー粉と、炭粉等の磁性粉或いはガラスビーズから成るキャリア粒子とを混合して成る二成分系現像剤と、トナー粉中にマグネタイト等の磁性粉のみから成る一成分系磁性現像剤が知られている。

二成分系現像剤を用いた現像方法によれば、トナー粉とキャリア粒子との相互摩擦によりトナー

粉を帯電させ、内部に磁石を有する非磁性スリーブ上に磁気ブラシを形成させ、磁気粉を有する感光体と接触させ、現像を行なうが、消費されるのがトナー粉のみであることから現像剤中のトナー組成を一定に保つ必要があり、装置の上でも回収手段を必要とすることから大型化する傾向にある。

一方、一成分系磁性現像剤を用いた現像方法は現像剤同志あるいは、前述のスリーブ表面との摩擦により帯電を行ない、感光体と接触させ、現像剤を移行させて現像を行なうものであるが、二成分系のようにトナー組成の制御を行なう必要もなく、装置も小型化できることから、複写機自体の小型、低コスト化に有用であるがゆえに、特に、開発が進められている。

しかしながら、このような一成分系現像剤は、スリーブ上に均一な層を形成させる必要があることから、現像剤の流動性、帯電性において、優れた安定性が要求される。

従来から、これらの問題に対し、現像剤を疏水

性シリカ等の流動化剤によって表面処理する等の手段がなされてきたが、初期においては優れた特性を示すが長期使用においては、流動化剤の現像剤表面で疏水性シリカ自体が大きな負帯電性を示すことから現像剤同志が帯電凝集し流動性の低下または現像剤表面からの脱離によって現像剤の表面特性が変化するため、初期の特性を維持することができず、画像品位の低下等の問題が生じていた。

また、湿式法により製造されたシリカに対し、シリコンオイルにより疎水化されたシリカを流動化剤として用いることにより流動性、帯電安定性を向上させる提案がなされているが、この方法により得られたシリカにより処理された現像剤は、良好な画像を得るための帯電量を得ることが困難であり、初期品位において満足すべきものではない。

また、最近に至り、一成分系現像方法として、現像剤の磁気ブラシを非接触状態に保持し、境界または磁界により、現像剤を飛翔させて現像を行

なう方法が提案されている。この方法によれば、接触現像での特有の現像である地肌カブリを低減できるという長所を有している。しかしながら、この現像方法によれば、スリーブ上に極めて薄い現像剤層を形成する必要があり、そのため、特に優れた流動性を有する現像剤が必要とされ、また、繰り返し複写においては環境変化等に対し、常に安定な帯電性、安定な層形成が必要とされる。従来から知られる磁性現像剤を用いた場合では、いずれも上述の特性において満足すべきものでなく、品位低下、画像ムラ、繰り返し複写による品位変化等を起していた。

(発明の概要)

本発明者等は上記の現状に鑑み鋭意研究の結果、流動化剤として、疎水性シリカとシリコンオイル処理された親水性シリカの両者を用いて、現像剤表面に担持させることにより、優れた流動性と帯電性の安定化を達成できることを見い出した。

即ち、本発明によれば磁性粉、定着用媒質を主成分とする粉体組成物の表面に流動化剤として疎

水性シリカと、シリコンオイル処理された親水性シリカとを担持して成る磁性現像剤が提供される。

さらに本発明によれば表面に磁気層を有する感光体との近接位置に同磁極が並列して層状された固定磁石を内部に有する円筒状非磁性スリーブ表面にて、疎水性シリカとシリコンオイル処理された親水性シリカとを流動化剤として表面に担持する磁性現像剤を磁極位置で厚さ 30 乃至 200 μ の厚さに規制した後、前記近接位置で反発磁界により該現像剤を飛翔させ、感光体に選択的に移行させ、磁気粉の現像を行なう現像方法が提供される。

(実施例)

本発明を以下に詳細に説明する。

磁性現像剤の特性は、大別して磁気特性および帯電特性があるが、磁気特性については、含有する磁性粉により決定され、ほとんど不変的な要素である。帯電特性は用いる定着用媒質の帯電性にほぼ決定されるが、定着性の点から、決定される傾向が強いので帯電特性の細かい制御はほとんど

と不可能である。また、荷電特性はその現位剤の表面特性により左右されるため、流動化剤等の表面処理剤はその創口を行なり大きな因子である。

本発明における重要な特徴は、流動化剤として疎水性シリカと、シリコンオイル処理された親水性シリカとの複合体を使用することにある。

流動化剤として疎水性シリカの使用は一般的に行なわれているが、疎水性シリカはそれ自体で負荷電性を有し、現位剤の荷電値性に大きく拮抗する反面、流動化剤が疎水性シリカ単独では前述したような荷電値の増大に伴ない、後述する実験例からも明らかなように大きな荷電変化を示す。そこで、この疎水性シリカに対してシリコンオイル処理された親水性シリカを加えることにより、初期の荷電値を維持し、安定な荷電を供給することが出来る。その理由は明らかではないが、シリコンオイル処理された親水性シリカが、荷電特性上、疎水性シリカに比較して、それ自体の荷電値はかなり低いため、また、シリコンオイル処理により、安定化された親水性シリカ内部の水分子に

よって、荷電値の増大を低減させ、しかも、両容間の荷電特性の違いによって互いに現位剤表面からの脱着が抑制されるものと推測される。

本発明において用いられる疎水性シリカは、焼式法によって製造されるもので表面のシラノール基がジメチルジクロロシラン等によって封鎖されたものである。

一方、親水性シリカとしては、特に湿式法により製造されるもので、5～50 μ の多孔性の一次粒子から組成され、内部には水分子が存在する。通常親水性シリカは、2次粒子、3次粒子として、3次元的に凝集した状態で存在する。

本発明では、この親水性シリカに対しシリコンオイルにより処理を行なう。シリコンオイル処理は、ジメチルシリコン、ジフェニルシリコン系で動粘度5 cS～1000000 cSのオイルをトルエン等の溶剤中に溶解し、親水性シリカを分散させた後100～200℃の加熱又は真空処理により乾燥することにより得られる。このような処理により得られた親水性シリカは、部分的に疎水化されている

と考えられる。このことは処理後の親水性シリカを水に浮かべた時、当初水表面に浮遊し、後に沈降する現象からも実験された。また、処理後の親水性シリカは荷電値（ブローオフ法）において、疎水性シリカに比較して低いことが必要である。詳しくは、疎水性シリカの荷電値との差が300 μ /g以上であることが好ましい。荷電値の差が300 μ /g未満では、疎水性シリカの荷電値の増大を抑制することが困難である。

本発明において、疎水性シリカとシリコンオイル処理された親水性シリカとは、重量比で1：3乃至10：1、特に1：2乃至5：1の割合で粒子表面に担持されることが重要である。即ち、疎水性シリカの量が上記範囲よりも大きいと、荷電値が増大する傾向が顕著となり、流動性の低下、トナー口形成が不安定となり荷電低下、荷電不均一などの円筒劣化が生じる。また親水性シリカの量が多いと荷電値が不十分であり初期荷電値の低下を生ずる。

また、流動化剤としての量は、処理前の粉体組

成物100重量部に対し、0.1乃至5重量部、特に0.5乃至2重量部の割合で処理されるのが好ましい。流動化剤が0.1重量部未満では、流動化剤としての効果を発揮できずしかも荷電値においても不十分である。一方、5重量部を超えると現位剤粒子当りの流動化剤の担持能力以上となり、流動化剤の脱着、いわゆる遊離シリカが多くなり、粉内汚染とともに屈光体に対しても弾着を及ぼす結果となる。

本発明の磁性現位剤は、基本的には定着用吸着中に現位剤全量に対し、30乃至60重量%の割合でマグネタイト等の磁性粉、所望により電荷制御剤を分散して成る粉体組成物から成る。これらの分散物はその分散性の点から0.1乃至5ミクロンの範囲のものを使用するのが好ましい。

本発明において使用される定着用樹脂は、特に負荷電用の樹脂に限定されるものであり、好適には、ステレン、ビニルトルエン、 α -メチルステレン、 α -クロルステレン、ビニルナフタレン、ビニルキレン等のビニル芳香族単合体、アクリル

酸、メタクリル酸、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、等のアクリル単位の単独重合体もしくはそれらの共重合体を使用される。さらにこれらの樹脂に組み合わせ得る単重合体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役ジオレフィン系単重合体や、フマル酸、無水マレイン酸等のエチレン不飽和カルボン酸或いはそのエステル類の他酢酸ビニル等のビニルエステル類等を挙げることができる。

また、これらの定着用媒質として、媒質全体当たり2乃至20重量%の割合で、低分子ポリプロピレン、低分子ポリエチレン等の低分子オレフィン樹脂、パラフィンワックス、カルナバロウ等の各種ワックスをオフセット防止剤として加えることも可能である。なお、この時、これらのオフセット防止剤は、単に前述の樹脂類と混練することでもできるが定着用媒質の混合時に共存させて行なうこともできる。

れ以外は交互に異極が形成された磁石4が内設されている。スリーブの上方には、磁性体から成る脱切部材5が配置されている。ここで現像剤の挙動を説明すると、ホッパー6内に収容された現像剤7は脱切部材5により所定の厚さに規制された後、スリーブ2の回転に伴い、現像域8に搬送される。現像域8では第2図の拡大図に示すように磁石4の反発磁界3により現像剤10は、圧縮され、感光体1との間に浮遊トナー10が形成される。浮遊トナー10はそれ自体のもつ電荷により潜像部位11に静電的に選択的に引き付けられ、潜像11を可視像12化する。現像域8を経由した現像剤7はスリーブ2の回転に従い、再びホッパー6内に戻され、次の現像に待機する。

このような現像方法によれば、感光体スリーブ間を近接させる必要があること、現像剤10が感光体に接しないように厚さを設定する必要があることから、現像剤厚は極位置で30乃至200 μ mの範囲で厚い方に設定される。このような厚い間を形成するためには、脱切位置にて現像剤が凝集しな

く荷制御剤としては、定着用媒質中¹⁰分散型を用いるのが好ましい。負荷用現像剤においてはクロム、鉄、コバルト等の錯塩アゾ染料等が使用される。

本発明の磁性現像剤の製造に際しては、定着用媒質、磁性粉等を所定の割合で混合した後、3本ロール、2軸押出法等により混練を行ない、その後、粉砕、分級を¹⁰行ない、¹⁰処理等を行なうことにより粒径5~30 μ mの粉体組成物を製造する。この粉体組成物に対し、前述した流動化剤とをばし処理することにより、粉体の表面に流動化剤を担持させることができる。この時、流動化剤の処理は、ふり等により、凝集物を取り除いた後それぞれ別個に行なっても、予め、流動化剤の混合物を調製した後、処理することも可能である。

次に、本発明の現像方法を実施するための現像装置の概略配置図を第1図に示す。感光体1に近接する位置に、Al等から成る円筒状非磁性スリーブ2が配置されている。スリーブ2の内部には、感光体1との近接位置にN極の反発磁極3が、そ

うことが少なくとも必要とされる。

また、現像域8において感光体1への移行が現像剤個々の帯電量に支配されているため、常に安定な帯電量を維持する必要がある。

本発明の現像方法によれば現像剤として、前述したように取水性シリカとシリコンオイル処理された親水性シリカを流動化剤として用い、これらを現像剤の表面に担持させることにより、優れた流動性、即ち非凝集性により前述の厚さを安定して形成させることが可能となる。

しかも、現像域8において、帯電特性の安定化が達成され、長期にわたり、安定した画像を供給することが可能となる。

本発明の現像方法によれば、現像域8での、磁石4による磁気的吸引力と、スリーブ2上での搬送性との関係から、現像剤の保磁力は40乃至300^{ga}の範囲に設定されるのが好ましい。

本発明の現像方法は第1図の構成に限定されるものでなく、あらゆる変更も可能である。例えば脱切部材5のかわりにフィルム等の可撓性部材を

用いて、現像剤に対して、面被膜により口規制することも可能である。また、所望により、面被の細線再現性、階調性を向上させる目的で、バイアス印加手段13によってスリーブ2に感光体の帯電極性と同極性の直流又はパルス電圧を感光体の電位以下の値範囲で印加することも可能である。

本発明²以下の例で説明する。

実施例

スチレン-アクリル酸ブチル共重合体 55重量部
低分子ポリプロピレン 5重量部
マグネタイト(保磁力100エルステッド、平均粒径0.2 μ) 40重量部

負電荷制御剤 0.5重量部

上記処方⁰⁸の混合物を2 μ 射出機で溶融混練後、ジェットミルで粉碎、分級を行ない粒径5~25 μ の粉体組成物を得た。なお、粉体組成物の保磁力は100⁰⁸エルステッド、飽和磁化は32 emu/gであった。

得られた粉体組成物について、第2²表の組成に従い、流動化剤をスーパーミキサーによりまぶし処理を行なった。

なお、シリコンオイル処理は、シリコンオイル(KF96, 1000cs, 信越化学社製)0.5gをトルエン150mlに溶かした溶液中に、湿式法で合成された親水性シリカ10gを分散させ、100℃で加熱乾燥する。冷却後、ミキサーにて弱く攪拌したシリカを粉碎後粒径44 μ 以上の吸着物を取り除いた。

親水性シリカ、親水性シリカとしては第1表のものを使用した。

第1表

		BET比 表面積 (m ² /g)	帯電量 (μ C/g)	商 品 名
疎水性	1	110	-1280	R-972(日本アエロジル社製)
シリカ	2	225	-479	ダフノックス500(タムコ社製)
親水性	1	180	-305	フラインシーノE-50(徳山硝子社製)
シリカ	2	240	-281	カープレックス、FPS-1(塩野義製薬)

得られた現像剤を用いて、第1図の現像装置に基づき、複写テストを行なった。なお、現像条件

は以下の通りである。

現像剤層厚(磁板位置) 100 μ

感 光 体 a-S1

最大表面電位 +450V

反^反 露 磁 界 最大落込み高さ 100 Gauss

感光体-スリーブ間距離 200 μ

なお、面被膜度は市販の反射膜度計(マクベスRD-914)で初期膜度(磁性現像剤100g投入後、初めの5枚の平均値)と、1000枚後のコピー膜度と初期膜度との差から膜度変化を算出した。

また、口安定性に関しては、スリーブ上での現像剤口および親切部での状態を目視判断した。

測定結果を第2表に示す。

第 2 表

No. (注1)	疎水性シリカ 注2)		親水性シリカ 注2)		(a) + (b)	(a) : (b)	初期配度	配度変化	安定性 (注3)	他
	品 名	添加量(a)	品 名	添加量(b)						
1	R-972	0.5 %	E-50 シリコンオイル 処理	0.5 %	1.0 %	1:1	1.40	0.05	○	
2°	°	°	なし		0.5	1:0	1.20	0.37	×	現口ムラ
3°	なし		E-50 シリコンオイル 処理	0.5	0.5	0:1	0.65	0.15	△	現口ムラ
4°	R-972	0.5	E-50 -	0.5	1.0	1:1	0.82	0.18	△	現口ムラ
5	°	°	FPS-1 シリコンオイル 処理	0.5	1.0	1:1	1.88	0.06	○	
6	タブノックス 500	°	E-50 シリコンオイル 処理	0.5	1.0	1:1	1.39	0.08	○	
7	R-972	0.4	°	0.8	1.2	1:2	1.32	0.10	○	
8°	°	°	°	1.6	2.0	1:4	0.83	0.12	○	現口ムラ
9	°	0.8	°	0.1	0.9	8:1	1.31	0.15	△	
10°	°	1.2	°	0.1	1.3	12:1	1.32	0.35	×	
11	°	0.2	°	0.1	0.3	2:1	1.09	0.12	△	
12°	°	0.03	°	0.03	0.06	1:1	0.61	0.15	×	現口ムラ
13	°	1.0	°	1.0	2.0	1:1	1.32	0.10	○	
14°	°	3.0	°	3.0	6.0	1:1	0.92	0.18	○	シリカ飛散

注2) (a)(b)は粉体組成物 100 重量部に対する添加量であり、

注1) °は比値を示す

注3) 安定性 ○: 現像剤の配度は常に安定し、現像剤の飛散なし

△: やや飛散が発生した

×: 飛散がひどく、均一な口の形成が困難

注4) 帯電量の測定はブローオフ法による

第2表から明らかな通り、流動化剤が疎水性シリカのみまたは比率の大きい現像剤(No. 2, 10)では初期配度は良好であるが、配度変化が大きく、流動性も悪かった。一方、シリコンオイル処理した親水性シリカのみまたは比率の大きい(No. 3, 8)では帯電量不足で配度が出なかった。シリコンオイル処理せず、疎水性シリカとともに流動化剤として用いたもの(No. 4)は、初期から口が安定せず配度が出なかった。また、流動化剤の全体量(a)+(b)が小さいもの(No. 12)は配度が不十分で流動性も悪かった。逆に大きいもの(No. 14)は配度も配度が不十分で遊離シリカが多く、炉内汚染が発生した。その他の本発明の例では、いずれも高配度で、口安定性に優れ、圖位的にも安定した図位が得られた。

(発明の効果)

発明によれば流動化剤として疎水性シリカと、シリコンオイル処理された親水性シリカとを同時に使用することにより優れた流動性と帯電安定性を得られ、長年にわたり安定な図位を得ることが

できる。また、この現像剤を用いてスリーブ上に図位を形成させた後に反発磁界により、現像を行なうことにより、安定な図位を得られるとともにかぶりのない配度の高い図位を安定して得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

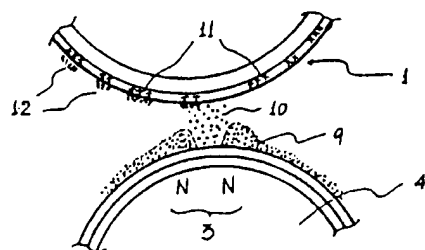
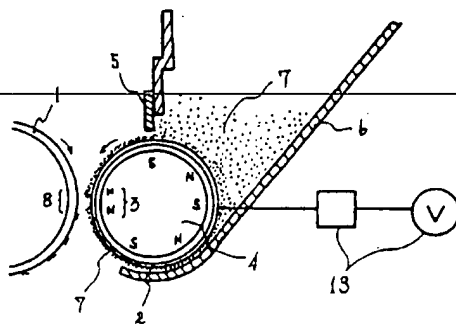
第1図は本発明の現像方法を実施するための現像装置の概略配置図である。

第2図は、本発明の現像方法での現像域の拡大図である。

1 - 炉 光 体 2 - ス リ ー ブ
3 - 反 発 磁 石 4 - 磁 石
5 - 配 切 部 材 7 - 磁 性 現 像 剤
11 - 図 位 検 査

特許出人 京セラ株式会社

第1図



第2図

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100